Ueber die Darstellung der Chloride des Vanadiums und ihre Verbindungsfähigkeit mit organischen Stoffen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Franz Goß

aus München

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 1931

Tag der Promotion: 15. Februar 1932

Druck von Gebr. Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstr. 44.

186

Referenten: Prof. Dr. Rosenheim
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0051

Das Vanadium gehört zu denjenigen Elementen, die in den annigfachsten Wertigkeitsstufen vorkommen und deren Wertigitsstufen leicht ineinander übergehen. Seiner Stellung im periodinen System entsprechend werden die Verbindungen des fünfertigen Vanadiums als die wichtigsten angesehen; daneben kennt an aber auch noch solche des vier-, drei-, zwei- und wahrscheinh auch noch des einwertigen Vanadiums, wobei auf die Frage ch der Wertigkeit des Vanadiums in den Pervanadaten keine ücksicht genommen ist. Da Elemente, die so zahlreiche verniedene Wertigkeitsstufen besitzen, in den Verbindungen derseln anderen Elementen mit der gleichen Wertigkeit häufig sehr nlich sind und auch aus derartigen Vergleichen Rückschlüsse von oßer Bedeutung für die Natur des Elementes gezogen werden nnen, so sind solche experimentelle Vergleiche vielfach durchgehrt worden, ohne speziell bei Vanadium bisher zu abschließenn Ergebnissen geführt zu haben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dieser Frage benders im Hinblick auf die Fähigkeit der verschiedenen Wertigitsstufen des Vanadiums, in ihren Verbindungen mit organischen offen Molekularverbindungen oder auch Substitutionsverbindunn zu bilden. Bevor dieser Aufgabe nähergetreten werden konnte ußten aber die Darstellungsbedingungen geeigneter Verbindungen s Vanadiums — und dies sind vor allem die Halogenverbingen — einer Prüfung und wenn möglich einer Vervollkommng unterzogen werden.

Das fünfwertige Vanadium hat einen überwiegend anionihen Charakter und bildet so vom Stickstoff und Phosphor komend den Uebergang zu den immer mehr kationischer werdenn Metallen der fünften Gruppe. Vanadium selbst zeigt mit llender Wertigkeit immer mehr Neigung in seinen Verbindungen s Kation, denn als Anion aufzutreten. Die wichtigste Verbinng des fünfwertigen Vanadiums ist das Vanadinpentoxyd V_2O_5.

Es gleicht in seinen Eigenschaften fast völlig dem Phosphorpentoxyd. Es ist wie dieses glühbeständig und bildet in seinen Salzen Polysäuren. Den Meta-, Pyro-, Hexaphosphaten entsprechen Meta-, Pyro- und Hexavanadate. Besonders aber erhellt die Aehnlichkeit der beiden Säuren in ihren Alkylestern. Diese sind vor einiger Zeit von W. Prandtl und L. Hess[1]) eingehend untersucht worden, da sie sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf Vanadinpentoxyd außerordentlich leicht bilden. Auf diese Verbindungen soll am Schluß der vorliegenden Untersuchung noch kurz zurückgekommen werden.

Die Salze des dreiwertigen Vanadiums wurden schon des öfteren mit den entsprechenden Chrom-, Eisen- und Aluminiumsalzen verglichen. Julius Meyer[2]) läßt in seinen Abhandlungen „Zur Kenntnis des dreiwertigen Vanadiums" die Frage offen, welchem der dreiwertigen Metalle, Chrom-, Eisen oder Aluminium das Vanadium am nächsten steht. Vom Ammoniumeisenalaun $Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 . 24\,H_2O$ existieren zwei Modifikationen, eine violette und eine gelblich gefärbte. Von der analogen Vanadiumverbindung $V_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 . 24\,H_2O$ sind von Bültmann[3]) ebenfalls zwei Arten gefunden worden, eine blaue und eine rote Form. Bei beiden Metallen sind die verschieden gefärbten Arten ihrer Zusammensetzung nach vollkommen gleich. Beim Ammoniumvanadinalaun hat sich nun herausgestellt, daß die ursprünglich reine Verbindung eine blaue Farbe besitzt, während der rote Alaun durch analytisch nicht mehr erfaßbare Spuren adsorbierten Vanadihydroxyds verunreinigt ist. Vom Ammoniumeisenalaun ist darüber bisher nichts Näheres bekannt, doch scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Verschiedenheit der Farbe auch dort auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu Vanadium und Eisen tritt diese Erscheinung beim Chrom und Aluminium nicht auf. Auch die Hexaminsalze des Vanadintrichlorids und -tribromids stehen den entsprechenden Verbindungen des Eisens und des Aluminiums näher als denen des Chroms. Insoweit würde sich also eine ziemliche Uebereinstimmung des Vanadiums und des

1) Ueber Vanadinsäureester u. einige andere Verbindungen. Diss. München 1913.

2) Zeitschrift für anorg. Chemie Bd. 135, 177 u. 157, 211.

3) Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 10, 141 (1904).

Eisens in ihrer dritten Wertigkeitsstufe ergeben; doch wird dieses Bild wieder sehr dadurch gestört, daß bei den zahlreichen komplexen Vanadischwefelsäuren und Vanadisulfaten eine auffallende Aehnlichkeit von Vanadium mit Chrom zutage tritt. Nach dem periodischen System müßte es ja auch erklärlich erscheinen, wenn das dreiwertige Chrom und das dreiwertige Vanadium sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich verhielten. Die von diesen dreiwertigen Metallen mit dem Harnstoff existierenden Verbindungen wollen wir später betrachten. Erwähnung verdienen jedoch noch die folgenden größten Teils von E. Petersen erhaltenen Fluordoppelsalze:

$(NH_4)_3 V F_6$; kleine grasgrüne Regulär-Octaeder
$(NH_4)_3 CrF_6$; etwas dunklere, grüne Octaeder
$(NH_4)_3 AlF_6$; schwer lösliches, weißes Kristallpulver,
$Co[VF_5] . 7H_2O$; dunkelgrüne, monokline Prismen,
$Co[CrF_5] . 7H_2O$; dunkelgrüne, monokline Prismen,
$Ni[VF_5] . 7H_2O$; grasgrüne, monokline Prismen,
$Ni[CrF_5] . 7H_2O$; smaragdgrüne, monokline Prismen,

Die vier letzten dieser Doppelsalze sind isomorph. Die Verbindungen beweisen ohne weiteres die starke Analogie der dreiwertigen Metalle Vanadium, Chrom und Aluminium.

Für das zweiwertige Vanadium sind in der Literatur zahlreiche Analogien zu finden, die bezeugen, daß ein enger Zusammenhang mit den Metallen der Magnesiumreihe besteht. Am klarsten ist dies aus dem gleichartigen Verhalten von Vanadium(II)sulfat und Magnesiumsulfat besonders bei der Bildung derselben Doppelsulfate ersichtlich. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt deutlich die in ihrer molekularen Zusammensetzung genaue Uebereinstimmung:

Kaliumvanadium(II)sulfat: $K_2SO_4 . VSO_4 . 6 H_2O$
Kaliummagnesiumsulfat: $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6 H_2O$
Ammoniumvanadium(II)sulfat: $(NH_4)_2SO_4 . VSO_4 . 6H_2O$
Ammoniummagnesiumsulfat: $(NH_4)_2SO_4 . MgSO_4 . 6 H_2O$
Rubidiumvanadium(II)sulfat: $Rb_2SO_4 . VSO_4 . 6 H_2O$
Rubidiummagnesiumsulfat: $Rb_2SO_4 . MgSO_4 . 6 H_2O$.

Alle diese Doppelsulfate kristallisieren in monoklinen Prismen. Die Vanadinsalze scheinen nach dem Aussehen und den angenäherten

kristallographischen Bestimmungen — sie sind alle sehr leicht zerfließlich — von Piccini den Magnesiumdoppelsulfaten isomorph zu sein. Das Vanadium(II)sulfat liefert auch mit Magnesiumsulfat und Eisen(II)sulfat gut ausgebildete Mischkristalle. Danach dürfte man in der Annahme, daß starke Aehnlichkeit zwischen dem zweiwertigen Vanadium und dem Magnesium besteht, wohl nicht fehlgehen. Es gehört also das Vanadium(II)sulfat zu der Reihe Sulfate nach der allgemeinen Formel:

$$Me'' SO_4; \ (Me = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)$$

bei welchen die Gleichheit der Valenzform den Grund bildet für die Aehnlichkeit der Verbindungen, wenn auch die Elemente zu verschiedenen Gruppen des periodischen Systems gehören. Eine andere Analogie zwischen der zweiwertigen Form des Vanadiums und derjenigen des Eisens, Chroms und Kobalts bildet das Komplexsalz, das dem Kaliumeisen(II)cyanid entspricht. Das Cyandoppelsalz $K_4[V(CN)_6] . 3H_2O$, das zum ersten Mal von E. Petersen[4]) dargestellt wurde, stellt ein vollständiges Analogon zu den bekannten entsprechend zusammengesetzten Verbindungen von Chrom, Eisen, Mangan und Kobalt dar, und wir sehen somit auch hier wieder den engen Zusammenhang mit der Magnesiumreihe.

Das vierwertige Vanadium nimmt eine besondere eigenartige Stellung ein, weil es abgesehen von Vanadintetrafluorid VF_4 und dem Vanadintetrachlorid VCl_4 in seinen Verbindungen nur an Sauerstoff gebunden als zweiwertige Gruppe (VO) II, das sogenannte Vanadylradikal, zu finden ist. Selbst die erwähnten beiden Verbindungen, die nur auf pyrochemischem Wege zu erhalten sind, zerfallen in den meisten Lösungsmitteln in Verbindungen des Vanadylradikals. Durch diesen Umstand ist es leicht erklärlich, daß die Verbindungen des vierwertigen Vanadiums viel mehr denen der zweiwertigen als denen der vierwertigen Metalle ähneln. So gibt es zwei Reihen von Alkalidoppelsulfaten:

$$R_2(VO)_2(SO_4)_3 . x H_2O \text{ und } R_2(VO)(SO_4)_2$$

die in ihrer Zusammensetzung vollständig denjenigen der Sulfate zweiwertiger Metalle entsprechen, wie z. B. den Zinkkaliumsulfaten:

---

4) Berichte der Deutschen Chem. Ges. 36, 1911.
Zeitschrift für anorg. Chemie 38, 345 (1904).

$K_2Zn_2(SO_4)_3$ und $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Auch die von J. Koppel und R. Goldmann[5]) untersuchten sehr beständigen Vanadyloxalate und die von G. A. Barbieri[6]) dargestellten Vanadyltartrate gleichen ganz und gar den entsprechenden Verbindungen zweiwertiger Metalle. Diese letzteren, wie z. B. das Ammoniumvanadyltartrat:

$$(NH_4)[VO(H_2C_6O_4)] \cdot 2H_2O$$

oder das Baryumvanadyltartrat:

$$Ba[VO(H_2C_6O_4)]$$

sind den in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Alkalikupfertartraten der Zusammensetzung $R_2CuH_2C_6O_4$ analog. Barbieri ist der Ansicht, daß in diesen Tartraten der Vanadylrest ein Koordinationszentrum mit der Koordinationszahl IV bildet, sodaß außer den beiden Hauptvalenzen noch zwei Nebenvalenzen tätig sind. Dieselbe Analogie mit den Komplexsalzen zweiwertiger Metalle finden wir auch bei den Salicylaten und den Brenzkatechinaten.

Die Umsetzungen in wässerigen Lösungen sind jedoch nicht allein geeignet, die Frage der Analogie zweier Elemente entscheiden zu helfen. Man besitzt vielmehr ein anderes ausgezeichnetes Mittel, diese Analogie festzustellen darin, daß man die wasserfreien Halogenverbindungen in irgend einem indifferenten Lösungsmittel gelöst oder auch nur suspendiert auf organische Stoffe einwirken läßt. Aus den Substitutionsverbindungen oder aus den sich vielleicht ergebenden Additionsverbindungen tritt am besten die eventuell gemeinsame Eigenart zweier Elemente zutage.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Halogenverbindungen zahlreicher Elemente, besonders diejenigen, die infolge der geringen Elektroaffinität des Metalls Dipoleigenschaften zeigen, mit organischen Stoffen vor allem mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen der verschiedensten Art, wie Ketonen, Aldehyden, Säuren, Säureestern, Alkoholen, Aethern usw., aber auch mit schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Stoffen unter geeigneten Bedingungen zuerst Molekularverbindungen bilden, die im weiteren Verlauf der

---

5) Zeitschrift für anorg. Chemie 36, 281 (1903).

6) Chem. Centralblatt 1914, II, 1427 und 1916, II, 641.

Reaktion in atomistische Verbindungen übergehen. Diese Additionsverbindungen, die in den letzten Jahren vielfach untersucht worden sind und ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial zutage gefördert haben, folgen in ihrer Zusammensetzung meist den Regeln der Werner'schen Theorie, sodaß z. B. ein Chlorid eines fünfwertigen Elementes $MeCl_5$ erst ein Molekül der organischen Verbindung anlagert, während das eines vierwertigen Elementes $MeCl_4$ zwei Moleküle und das eines dreiwertigen $MeCl_3$ drei Moleküle anlagert, indem bei sämtlichen Gruppen dann die Koordinationszahl VI erfüllt wäre.

So hat z. B. A. Rosenheim[7]) schon vor vielen Jahren eine große Anzahl von Additionsverbindungen des Antimonpentachlorids $SbCl_5$ darstellen können, von denen hier die in gelblichweißen Nadeln kristallisierende Acetaldehydverbindung:

$$SbCl_5 . CH_3CHO$$

und die analoge Benzaldehydverbindung:

$$SbCl_5 . C_6H_5CHO$$

die in weißen Kristallnadeln ausfällt, angeführt seien. Ferner die Acetonverbindung:

$$SbCl_5 . (CH_3)_2CO$$

die aus Chloroform in großen, durchsichtigen, sehr hygroskopischen Prismen kristallisiert. Auch die Säureester, Säurechloride, Säureamide und -anhydride bilden leicht mit $SbCl_5$ Molekularverbindungen. Die Verbindung mit dem Benzoesäureäthylester,

$$SbCl_5 . C_6H_5 . COO . C_2H_5$$

besteht aus glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, die Benzoylchloridverbindung

$$2\,SbCl_5,\ 3\,C_6H_5 . COCl$$

kristallisiert aus Chloroform in weißen Nadeln, während die Verbindung mit Acetamid

$$2\,SbCl_5,\ 3\,CH_3 . CO . NH_2$$

aus Chloroform in weißen, kristallinischen, sehr wenig luftbeständigen, stark hygroskopischen Krusten sich abscheidet. Die Phtalsäureanhydridverbindung

$$2\,SbCl_5,\ 3\,C_6H_5 : C_2O_3$$

---

7) Ber. d. D. Chem. Ges. 34, 3377 (1901).

wurde aus Chloroform in weißen Kristallkrusten, die große Hygroskopizität zeigten, erhalten. Außer diesen sind noch eine große Menge Verbindungen mit Mono- und Dikarbonsäuren und mit Oxysäuren bekannt.

Von den Verbindungen vierwertiger Elemente ist es besonders das Zinntetrachlorid, das sehr zur Bildung solcher Molekularverbindungen neigt. Schon im Jahre 1854 beschrieb Robiquet[8]) die Alkoholverbindung

$$2\,C_2H_5OH,\ SnCl_4.$$

Von Werner und Pfeiffer wurden eine große Zahl solcher Verbindungen dargestellt. Nach ihrer Anschauung sind auch diese Vereinigungen von Aethern, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen mit Zinntetrachlorid als reine Anlagerungsverbindungen zu betrachten. In den Verbindungen.

$$SnCl_4,\ 2\ CH_3OH; \qquad SnCl_4,\ 2\ C_2H_5OH;$$
$$SnCl_4,\ 2\ (C_2H_5)_2O; \qquad SnCl_4,\ 2\ (CH_3)_2CO;$$
$$SnCl_4,\ 2\ (C_2H_5)_2CO; \qquad SnCl_4,\ 2\ C_5H_5CHO;$$
$$SnCl_4,\ 2\,C_6H_5(CH=CH)_2CO \text{ usw.}$$

kommen ganz allgemein auf ein Molekül Zinntetrachlorid immer zwei Moleküle der Sauerstoffverbindung. Verbindungen mit dem Molekularverhältnis etwa 1:3 oder 1:4 lassen sich nicht darstellen.

Von den von Pfeiffer gefundenen Zinntetrachloridaddukten seien hier folgende angeführt:

$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,COO\,.\,C_2H_5$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,COOH$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,CH=CH\,.\,COO\,.\,C_2H_5$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,CH=CH\,.\,COOH$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_4\,.\,OH\,.\,COOH$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,CO\,.\,NH_2$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,CH=CH\,.\,CO\,.\,NH_2$$
$$SnCl_4,\ 2\ C_6H_5\,.\,OH\,.\,CO\,.\,NH_2.$$

Alle diese Körper bilden gut ausgebildete Kristalle. Teilweise sind sie jedoch sehr unbeständig und zerfließen schon an der Luft.

---

8) Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Chemie 1854 560.

Durch Wasser erleiden sie alle Zersetzung. Sie sind von Aussehen farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt.

Bei den dreiwertigen Metallen sind es das Aluminium- und das Eisenchlorid, die besonders zur Bildung solcher Molekularverbindungen befähigt sind. Die Anlagerung von Benzoylchlorid an Aluminiumchlorid

$$C_6H_5 . CO . Cl , AlCl_3$$

wurde schon 1893 von Perrier beschrieben und später erneut untersucht von Boeseken[9]. Es ist dies ein gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlicher Körper, der glänzende Kristalle bildet. Läßt man auf ihn in Schwefelkohlenstofflösung ein Mol Benzol einwirken, so kristallisiert daraus die Benzophenonverbindung

$$C_6H_5 . CO . C_6H_5 , AlCl_3$$

in etwas gelbgefärbten Kristallen, die mit Wasser sofort vollständig in Benzophenon und das wasserhaltige Aluminiumchlorid zerfließen. Es ist anzunehmen, daß die Friedel-Crafts'sche Synthese ganz allgemein sich nach diesem Schema vollzieht, da noch eine große Anzahl analoger Molekularverbindungen erhalten wurde, die alle mit Wasser in die betreffenden Ketone gespalten werden. Erwähnt sei hier noch die Eisenchloridbenzophenonverbindung, die man auf dieselbe Art und Weise wie die Aluminiumverbindung erhält. Aus der Schwefelkohlenstofflösung von aequimolekularen Mengen Benzoylchlorid und Eisenchlorid scheiden sich scharlachrote, sehr hygroskopische Nadeln aus von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . CO . Cl , FeCl_3$$

Diese Additionsverbindung reagiert mit Wasser unter Bildung von Benzoesäure. Mit Benzol entsteht unter Entwicklung von Salzsäure die Verbindung:

$$C_6H_5 . CO . C_6H_5 , FeCl_3$$

viereckige gelbbraune Platten, die an der Luft sofort zerfließen. Auch das Aluminiumbromid verhält sich genau so wie das Chlorid. Von ihm sind ebenso Molekülverbindungen mit Aether, Ketonen, Säurechloriden usw. mit fast denselben Eigenschaften in großer Zahl bekannt.

---

9) Chem. Centralblatt 1900, I, 756 und 1901, I, 1263.

In diesen angeführten Verbindungen der dreiwertigen Elemente haben dieselben wie ersichtlich die Koordinationszahl IV. Viel weniger zur Bildung derartiger Additionsverbindungen neigen die Halogenverbindungen zweiwertiger Elemente, was wahrscheinlich auf die starke Elektropositivität derselben zurückzuführen ist. Gut charakterisiert und vielfach untersucht sind hier die Additionsverbindungen der Magnesiumhalogenide, die bei der bekannten Grignard'schen Reaktion eine große Rolle spielen. So sind hier die folgenden Aetherate erhalten und beschrieben worden:

$MgCl_2$, $(C_2H_5)_2O$; $MgBr_2$, $2(C_2H_5)_2O$
$MgBr_2$, $2\,CH_2(OC_2H_5)_2$; $MgBr_2$, $3\,CH(OC_2H_5)_3$
MgJ_2, $2(C_2H_5)_2O$; MgJ_2, $4(C_2H_5)_2O$

MgJ_2, $6(C_2H_5)_2O$

und die Mischtypen wie etwa:

$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $C_6H_5 . CHO$
$MgBr_2$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_2(COO . C_2H_5)_2$.

Diesen Aetheraten der Magnesiumreihe schließen sich die Aetherate der Alkylmagnesiumhalogenide an, wie

C_6H_5MgJ, $(C_2H_5)_2O$
C_6H_5MgJ, $(C_5H_{11})_2O$
C_3H_7MgJ, $(C_2H_5)_2O$
C_2H_5MgBr, $(C_2H_5)_2O$
C_2H_5MgJ, $C_2H_5 . O . C_6H_5$

Diese Aetherverbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide, und nicht die ätherfreien Halogenide, sind es, die eigentlich erst die Grignardschen Reaktionen ermöglichen.

Diese kurze Zusammenstellung einiger typischer Fälle zeigt, daß es zur Charakterisierung der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Vanadiums von wesentlichem Interesse wäre, analoge Verbindungen darzustellen, zumal die verschiedenen Wertigkeitsstufen der anderen Elemente zu Verbindungen ganz verschiedener Zusammensetzung führen. Bisher liegen in der Literatur nur wenige derartige Verbindungen vor. So soll eine Verbindung des Aethyläthers mit Vanadinoxytrichlorid erhalten worden sein, nämlich[10])

10) P. P. Bedson, Annalen der Chemie 180, 235 (1876).

$$(C_2H_5)_2O\,,\ VOCl_3$$

Die Verbindung ist sehr unbeständig, bildet jedoch prachtvolle, lange oder sternförmige Kristalle, welche im durchscheinenden Licht rotbraun aussehen, im auffallenden Licht einen grünen Metallglanz besitzen und schon unter 20° schmelzen. Des weiteren besteht eine Additionsverbindung von Vanadinchlorid mit einem doppelt ungesättigten Keton, dem Dianisalaceton:

$$[(p\text{-}CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CH = CH)_2CO]_2\,.\,VCl_2$$ [11]).

Sie kristallisiert aus Eisessig in braungelben Nadeln und enthält auf 2 Keton 1 Vanadindichlorid.

Die dreiwertigen Metalle Vanadium, Chrom und Eisen liefern mit Harnstoff ganz analog zusammengesetzte, komplexe Verbindungen, welche die große Aehnlichkeit dieser Metalle in ihrer dritten Wertigkeitsstufe klar ersehen lassen. Sie besitzen alle die gemeinsame Formel:

$$MeX_3\,.\,6\,CO(N_2H_4)$$

worin Me eines dieser drei Metalle in der dritten Wertigkeitsstufe und X einen einwertigen Säurerest bedeutet. Die Chromharnstoffverbindungen mit farblosen Anion sind grün, die Eisenharnstoffverbindungen bläulich und die Vanadinharnstoffverbindungen blaugrün. Ihre Konstitution entspricht der Formel:

$$\left[\mathrm{Me}^{\mathrm{III}} \cdot 6\ \mathrm{OC}^{\mathrm{NH_2}}_{\mathrm{NH_2}}\right] X_3$$

Sie leiten sich von den wasserhaltigen Salzen ab durch Substitution der sechs Wassermoleküle durch Harnstoffmoleküle, welche mit dem zentralen Metallatom mittels der sekundären Valenzen des Sauerstoffs verbunden sind. Die Substitution der Wassermoleküle durch den Harnstoff findet bei den Vanadiumsalzen wie bei den Eisensalzen in der Kälte, bei den Chromsalzen dagegen nur in der Wärme statt. Hieraus ersieht man, daß die Chromhydrationen die weitaus beständigeren sind. Auch der Komplex $[V(CO\,.\,N_2H_4)_6]$ ist ebenso wie der Komplex $[Fe(CO\,.\,N_2H_4)_6]$ viel beständiger als der $[Cr(CO\,.\,N_2H_4)_6]$-Komplex.

---

11) W. Diltey u. O. Rauchhaupt, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges, 57, 309 (1924).

Ebenso sind die Komplexsalze mit anderen organischen Säureresten, wie die komplexen Formiate, Acetate, Benzoeate und Salizylate dieser drei Metalle, einander völlig analog.

In folgender Arbeit wurde nun, wie schon erwähnt, versucht, Vanadium in seinen einzelnen Wertigkeitsstufen mit verschiedenen organischen Verbindungen umzusetzen, um mittels der erhaltenen Reaktionsprodukte seine Stellung zu den in Frage stehenden Metallen weiter zu klären. Zu diesem Zwecke erschienen von den Vanadinverbindungen die wasserfreien Halogene, insbesondere die Chloride, als die geeignetsten. Die bisherigen Verfahren zur Darstellung der wasserfreien Chloride sind jedoch insofern sehr mühsam, umständlich und zeitraubend, als sie alle sehr hohe Temperaturen erfordern und man somit an den Verbrennungsofen gebunden ist. Daß durch die geringen Mengen, die im Verbrennungsschiffchen umgesetzt werden können, das Verfahren sich sehr langwierig gestaltet und die Ausbeuten bei der Empfindlichkeit der Chloride gegen die Feuchtigkeit und den Sauerstoff der Luft sehr mäßig ausfallen, ist leicht erklärlich.

Es ist nun gelungen, Darstellungsverfahren auszuarbeiten, welche die beschriebenen widrigen Umstände der Darstellung umgehen und es gestatten, ohne großen Arbeits- und Zeitaufwand die wasserfreien Chloride des Vanadiums in beliebiger Menge herzustellen.

Experimenteller Teil.

I. Ueber die Darstellung der verschiedenen Chloride des Vanadiums.

Wie in der Einleitung schon erwähnt und wie in späteren Arbeiten vor allem in den Untersuchungen von O. Ruff und H. Lickfett mehrfach ausgeführt ist, ist die Darstellung der verschiedenen Chloride und Oxychloride der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Vanadiums mit Schwierigkeiten verbunden, die sich besonders steigern, wenn es sich um die Gewinnung größerer Mengen der einzelnen Verbindungen handelt.

Als Ausgangsmaterial für die wasserfreien Vanadinchloride dient im allgemeinen das am leichtesten darstellbare Vanadinoxytrichlorid $VOCl_3$. Jedoch sind auch die hierfür angegebenen Methoden bis jetzt derartig, daß sie nicht kontinuierlich arbeiten und infolge der anzuwendenden Temperatur laboratoriumsmäßig nur in kleineren Apparaturen ausführbar sind, was wiederum die Darstellung größerer Mengen nur erschwert. Es kommt dazu, daß die entstehenden Verbindungen, auch $VOCl_3$, außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sind, sodaß auf sorgfältigsten Ausschluß der Luft zu achten ist.

1. Vanadinoxytrichlorid.

Die bisher bekannten Darstellungsarten des Vanadinoxytrichlorids scheiden sich in zwei Gruppen. Während man einerseits den Weg über das Vanadintrichlorid wählte, gingen andere von Vanadintrioxyd aus. Dieses muß erst durch Erhitzen des Pentoxyds auf Dunkelrotglut bei gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff hergestellt werden. Die andere Methode der Darstellung des Oxytrichlorides aus dem Trichlorid wird später noch besprochen werden. Es sei nur erwähnt, daß bei beiden Methoden eine Temperatur von

600—800 ° nicht vermieden werden kann, sodaß man in irgend einer Phase der Darstellung immer an den geringen Fassungsraum der Verbrennungsröhre gebunden ist.

Ein weiterer Weg zur Darstellung der wasserfreien Vanadinchloride nimmt als Ausgangspunkt sauerstoffreie Vanadinverbindungen. Neben dem Metall selbst wurde das Silicid, das Nitrid und das Carbid durch Chlorieren bei Glühhitze in Tetrachlorid übergeführt. Leider ist aber die Darstellung dieser Ausgangsmaterialien schon mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden. Darum hat man hierzu neuerdings das als technisches Handelsprodukt erhältliche Vanadineisen verwandt. Es wird beim Glühen im Chlorstrom zu Tetrachlorid chloriert, das abdestilliert, und Eisen(III)chlorid, das als festes Produkt im Verbrennungsrohr zurückbleibt. Das Mißliche an dieser Darstellung ist, daß das Eisen-(III)chlorid sehr häufig die Röhre verstopft. Aus dem Tetrachlorid ist durch Kochen am Rückflußkühler sehr einfach dann das Trichlorid und aus diesem mit Sauerstoff das Oxytrichlorid zu erhalten.

Vanadinoxytrichlorid wurde zuerst erhalten durch Einwirkung von Chlor bei hohen Temperaturen auf die Produkte der Reduktion von Vanadinsäure durch Wasserstoff. Später vermied man das vorhergehende Reduzieren dadurch, daß man ein Gemisch von Kohle und Vanadinpentoxyd verwandte. Auch durch direkte Einwirkung von Chlor auf Vanadintrioxyd hat man das Oxytrichlorid erhalten. Gasförmige Salzsäure bildet aus erhitztem Pentoxyd ebenfalls Oxytrichlorid. Da jedoch das dabei entstehende Wasser die Reaktion wieder umkehrt, muß es durch Beimischen von Phosphorpentoxyd gebunden werden. W. Prandtl und B. Bleyer[12]) stellten sich für ihre Untersuchungen über das Atomgewicht des Vanadiums das Oxytrichlorid durch Einleiten von Chlor auf ein stark glühendes Gemisch von Pentoxyd und Kohle her. Auch bis jetzt konnte man diese Methode als eine der besten betrachten. Doch auch bei ihr erschwert die hohe Temperatur wie bei allen anderen Verfahren die einfache Herstellung größerer Mengen und ein kontinuierliches Arbeiten.

Zuerst haben sich mit diesem Problem sehr eingehend O. Ruff und H. Lickfett[13]) beschäftigt. Als erste Darstellungs-

12) Bleyer, Diss. München, 1911, S. 10—12.
13) Ber. d. D. Chem. Ges. 44, 506 (1911).

methode prüften sie die direkte Einwirkung von trockenem Chlor auf Vanadinpentoxyd, wobei unter Entwicklung von Sauerstoff nach der Gleichung:

$$V_2O_5 + 3Cl_2 = 2VOCl_3 + 3O$$

die durch quantitative Versuche bestätigt wurde, sich Oxytrichlorid bildet. Die Reaktion verläuft durchaus vorschriftsmäßig bei einer Temperatur von 600—700 °, die man sorgfältig innehalten muß, da beim Steigen derselben über 800 ° das Pentoxyd schmilzt und sich so der Reaktion entzieht. Das Arbeiten bei diesen Temperaturen in Laboratoriumsversuchen kann naturgemäß nur in Verbrennungsöfen ausgeführt werden und erlaubt daher bei den dazu notwendigen Röhren nur die Herstellung geringer Mengen.

In Abänderung des bekannten Verfahrens von Matignon zur Darstellung wasserfreier Chloride ein Gemisch von Chlor und Chlorschwefel auf die Oxyde der betreffenden Elemente einwirken zu lassen, versuchten dann Ruff und Lickfett direkt ein Gemisch von Vanadinpentoxyd mit reinstem Schwefel zu chlorieren. Auch hier wurden gute Erfolge erzielt. Jedoch ist auch diese Methode infolge der zur Reaktion notwendigen Temperatur von 600 ° und der nachherigen Trennung des entstandenen Produktes von Schwefel und Chlorschwefel nur zur Darstellung kleinerer Mengen geeignet.

Endlich haben Ruff und Lickfett die Darstellung des Oxytrichlorids aus dem Vanadintrichlorid VCl_3 durchgeführt, die auch bei einer Temperatur von 500—600 ° glatt verläuft, aber die vorherige Darstellung des Trichlorids voraussetzt.

Es fragte sich nun, ob alle diese Versuche durch ein Verfahren ersetzt werden könnten, das bei niedriger Temperatur verläuft und eine kontinuierliche Arbeitsweise ermöglicht.

Darstellung von Vanadinoxytrichlorid durch Einwirkung von Phosgen auf Vanadinpentoxyd.

Die Anwendung des Phosgens als Chlorierungsmittel bei der Darstellung der verschiedensten Metallchloride hat sich bei vielfachen Versuchen außerordentlich bewährt. Vermöge seiner Zusammensetzung und der Fähigkeit bei höherer Temperatur in seine

Bestandteile, Kohlenoxyd und Chlor, zu dissoziieren — eine Dissoziation, die nach Bodenstein und Dunant[14]) schon bei 300° beginnt und bei 500° schon 67 % erreicht, — kann das gasförmige Phosgen zugleich als Reduktions- und als Chlorierungsmittel dienen. Diese doppelte Einwirkung verstärkt sich naturgemäß bei Gegenwart reduktionsfähiger Stoffe. Und so hat das Phosgen nicht nur zur Darstellung vieler wasserfreier Chloride gedient, sondern auch zur Darstellung solcher Chloride, die wie das Molybdändichlorid $(MoCl_2)_3$ sonst sehr schwer zugänglich sind.

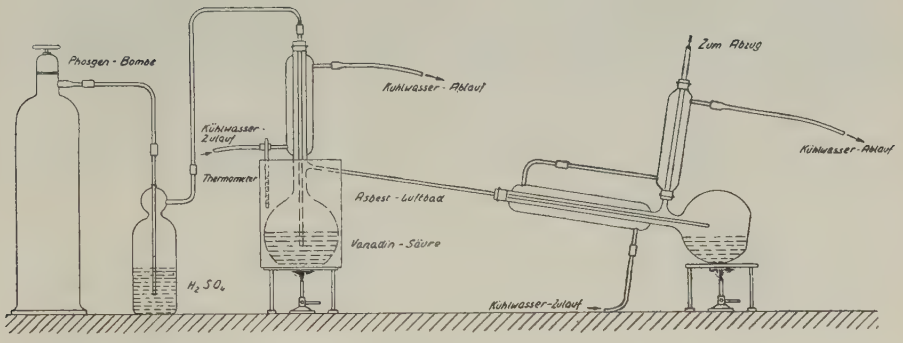
Auf diese Erfahrung hin wurde erprobt, wie sich die Einwirkung des Phosgens auf Vanadinpentoxyd vollzog, und es wurden zu diesem Zwecke zunächst einige Versuche nach der sonst üblichen Chlorierungsmethode ausgeführt, um ungefähr zu ermitteln, bei welcher Temperatur diese Reaktion verläuft. In einem kurzen Verbrennungsofen wurde über das sich im Schiffchen befindliche Pentoxyd trockenes Phosgen geleitet. Das Phosgen wurde einer Stahlflasche entnommen und durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschen. Die abziehenden Produkte wurden in einer trockenen, mit Eis gekühlten Vorlage kondensiert. Es zeigte sich hierbei, daß sich reichliche Mengen von Oxytrichlorid bildeten und bei Feststellung der Temperatur mit dem Platin-Platinrhodiumpyrometer ergab sich, daß das Optimum der Reaktion zwischen 200—300° lag. Somit war die Möglichkeit gegeben, vom Verbrennungsrohr und dem kleinen Schiffchen frei zu kommen und die Apparatur für größere Mengen umzugestalten. Nach einer Reihe von Versuchen hat sich schließlich folgende Apparatur, wie sie auch in der Zeichnung schematisch skizziert ist, und folgende Arbeitsweise am besten bewährt.

Die Vanadinsäure wurde durch vorsichtiges Abrösten von Ammoniummetavanadat NH_4VO_3, das auf dem Finknerturm unter Luftzutritt erhitzt wurde, dargestellt. Zeigte eine dunkle Färbung des braunroten Vanadinpentoxyds, daß eine teilweise Reduktion eingetreten war, so wurde durch Anfeuchten mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und nochmaliges Abrösten eine erneute Oxydation herbeigeführt. Das so gewonnene Vanadinpentoxyd zeigte eine helle gelblichrote Farbe. Es wurde in einem Fraktionierkol-

14) Zeitschr. f. phys. Chemie 61, 437 (1908).

ben, der, um eine möglichst gleichmäßige Temperatur zu erzielen, von einem Luftbad aus Asbestpappe umgeben war, auf etwa 300° erhitzt. An den Hals des Kolbens ist ein kleiner Kühler von derselben Weite wie der Kolbenhals angeschmolzen. Er bezweckt, den Stopfen des Einleitungsrohres vor der Einwirkung des heißen, dampfförmigen Oxytrichlorids zu schützen. Es ist nur ein weicher Korkstopfen zu verwenden, da Gummi von heißen Phosgen sehr rasch angegriffen wird. Schliff ist völlig unbrauchbar, denn er backt sofort so fest, daß beim Oeffnen stets der Kolben in Trümmer geht. Als Vorlage wird auch ein Kolben mit angeschmolzenem Kühler, wie er später bei der Darstellung des Trichlorids genauer beschrieben und gezeichnet ist. verwendet, Durch den angeschmolzenen Kühler wird auch hier der beide Teile der Apparatur verbindende Korken von der zerstörenden Einwirkung des Oxytrichlorids geschützt. Das Fraktionierrohr ist bei senkrechter Stellung über die Horizontale erhoben und ebenfalls mit einem kleinen Kühlmantel versehen. Diese Vorlage wird vorher mit einigen Stücken metallischen Natriums beschickt. Das sich in ihr sammelnde Oxytrichlorid wird gleichzeitig bis zum beginnenden Sieden erhitzt und so im selben Arbeitsgang schon von der Hauptmenge des gelösten Phosgens befreit. Das verwandte Phosgen wurde einer kleinen Bombe entnommen, durch Schwefelsäure gewaschen und getrocknet in langsamem Strome über das erhitzte Pentoxyd geleitet. Es empfiehlt sich am Ende der Apparatur noch zwei Waschflaschen anzubringen, deren letztere mit Schwefelsäure gefüllt ist. Die vorhergehende schaltet man umgekehrt ein, damit bei auftretenden Druckschwankungen die Schwefelsäure nicht in die Vorlage zurücksteigen kann. In der Zeichnung sind die beiden gegeneinandergeschalteten Waschflaschen, die sich am Schluß der Apparatur befinden müssen, nicht aufgeführt worden. Die ganze Apparatur wird, mit Vanadinsäure beschickt, über Nacht stehen gelassen, um sie völlig auszutrocknen, da die geringsten Spuren Wasser die Reaktion verhindern oder das schon gebildete Oxytrichlorid wieder in Oxyd und Salzsäure spalten würden. Weil die Vanadinsäure sehr leicht nicht unbedeutende Mengen Wasser anzieht, wird sie vorher kurz vor der Beschickung des Kolbens noch einmal in einer Schale auf dem Finknerturm getrocknet und noch warm mit einem Pulvertrichter, der bis an den Boden des Kolbens reicht, eingefüllt. Ist

Apparatur zur Herstellung von Vanadinoxytrichlorid.



man sicher, daß jede Feuchtigkeit aus dem Apparat entfernt ist, so erhitzt man das Asbestluftbad mit einem starken Rundbrenner auf etwa 250—300°. Erst nachdem man diese Temperatur erreicht hat, wird Phosgen in langsamen Strom, etwa 1—2 Blasen in der Sekunde, eingeleitet. Das sich bildende Oxytrichlorid destilliert nun in regelmäßigen Tropfen in die Vorlage über. Ist alles Pentoxyd in Oxytrichlorid umgewandelt, läßt man die ganze Apparatur erkalten, nimmt die Vorlage mit angeschmolzenem Kühler ab und bringt sie in senkrechte Lage. Die Kühleröffnung wird oben mit einem Chlorkalziumrohr verschlossen und das Oxytrichlorid mit den sich darin befindlichen Natriumstücken mehrere Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten, bis das gelöste Phosgen vollständig ausgetrieben ist. Das Oxytrichlorid kann nun direkt in das Vorratsgefäß, das weiter unten beschrieben ist, destilliert werden. Auf keinem Fall darf man jedoch hierbei bis zur Trockene abdestillieren, da Natrium, wie schon B. Bleyer[15]) beobachtete, unter Feuererscheinungen lebhaft angegriffen wird. Es wurde einmal das Natrium in Form von Draht, welcher noch etwas über das Flüssigkeitsniveau hinausstand, verwandt. Dadurch ereignete sich, wahrscheinlich auch durch die größere Oberfläche des Natriums, eine Explosion, die die Apparatur vollständig zertrümmerte. Es ist

15) Diss. München 1911, S. 12.

wohl unnötig zu bemerken, daß die ganze Apparatur wegen der großen Giftwirkung des Phosgens in einem gut ziehenden Abzug aufzubauen ist und man beim Arbeiten für gewöhnlich die Abzugsscheiben geschlossen hält. Hat man trotz aller Vorsicht etwas Phosgen einatmen müssen, ist es ratsam, kurze Zeit an die frische Luft zu gehen, da die schädliche Wirkung des Phosgens bei geringen Mengen erst nach einigen Stunden bemerkt wird.

Das auf diese Weise gewonnene Vanadinoxytrichlorid hat eine zitronengelbe Farbe und man erkennt seine Reinheit an dem genauen Siedepunkt von 127 °.

Das eben geschilderte Verfahren gab ausgezeichnete Resultate und gestattete, in kontinuierlicher Arbeitsweise beliebige Mengen Oxytrichlorid herzustellen. Trotzdem sollte wegen der zwischen der Vanadinsäure und der Chromsäure bestehenden großen Aehnlichkeit versucht werden, ob das Oxytrichlorid nicht etwa nach derselben Methode wie das Chromylchlorid zu erhalten sei. Die Methode der Darstellung von Chromylchlorid durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Chromtrioxyd in konzentrierte Schwefelsäure ist in den letzten Jahren zur fabrikmäßigen Herstellung von Chromylchlorid dadurch vervollkommnet worden, daß man zu der Lösung von Chromtrioxyd in Schwefelsäure Monochlorsulfonsäure HSO_3Cl zutropfen ließ und das entstandene Chromylchlorid abdestillierte. Es wurde nun versucht, diese Methode auch auf das Vanadium zu übertragen und zu diesem Zweck wurde Vanadinsäure in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in diese Lösung bei etwa 200—300 ° trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es gelang auch auf diese Art und Weise geringe Mengen allerdings schön zitronengelb aussehendes Vanadinoxytrichlorid zu erhalten. Auch beim Einleiten von Chlor trat keine Besserung in der Ausbeute ein. Bei einem anderem Versuch wurde in einer trockenen Apparatur, in einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Kühler, vorsichtig Monochlorsulfonsäure zu Vanadinpentoxyd, das in 200—300 ° heißer Schwefelsäure gelöst war, zugetropft. Auch hier trat Bildung von Vanadinoxytrichlorid ein, wie sich in den Destillationsprodukten zeigte; jedoch waren hier die Ausbeuten ebenfalls so schlecht, daß die Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

2. Vanadintrichlorid.

Zur Darstellung des Trichlorides sind im allgemeinen drei Wege gangbar. Der erste, der auch zuerst beschritten worden ist, führt über das Tetrachlorid, der zweite über das Trisulfid und der dritte über das Oxytrichlorid. Aus dem Tetrachlorid entsteht das Trichlorid

1. durch Zerfall bei gewöhnlicher Temperatur,
2. wenn man Tetrachlorid einige Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt,
3. wenn man die Dämpfe des Tetrachlorids mit Wasserstoff gemischt durch eine auf Rotglut erhitzte Röhre leitet.

Bei der zuletzt erwähnten Methode ist die Strömungsgeschwindigkeit und die Höhe der Temperatur von besonderer Wichtigkeit, weil bei hoher Temperatur und kleiner Strömungsgeschwindigkeit bzw. bei Anwesenheit von viel Wasserstoff die Reduktion des Tetrachlorids bis zum Dichlorid, ja sogar bis zum Metall fortschreiten kann. Der Zerfall bei gewöhnlicher Temperatur ist bei der Darstellung des Tetrachlorids noch eingehender behandelt. Alle diese Darstellungsarten haben jedoch das Vorhandensein des Tetrachlorids zur Bedingung und schieben die Schwierigkeiten bei der Darstellung eigentlich nur vom Trichlorid auf das Tetrachlorid ab.

Aus dem Trisulfid ist es zuerst von W. Halberstadt[16]) dargestellt worden. Er erhitzte das Trisulfid in einer Verbrennungsröhre im Chlorstrom. Die zur Reaktion notwendige Temperatur ist nicht genau angegeben; sie dürfte aber nach dem Umstand zu schließen, daß dazu der Verbrennungsofen verwandt wurde, wohl 500° überschreiten. Es destillierte eine dunkelbraune Flüssigkeit in den vorgelegten Fraktionierkolben, wobei es sich nur um ein Gemisch von Tetrachlorid und Chlorschwefel handeln kann. Beim darauffolgenden Abdestillieren des Chlorschwefels zerfiel naturgemäß das Tetrachlorid, das einen höheren Siedepunkt hat, in Chlor und Trichlorid, das im Kolben zurückblieb und bei 150° im Kohlen-

16) Ber. d. D. Chem. Ges. 15, 1619 (1882).

säurestrom völlig vom noch anhaftenden Chlorschwefel befreit wurde. Diese Methode weist gegenüber den älteren Darstellungsarten wohl eine Verbesserung auf, doch sind auch bei ihr die Hauptschwierigkeiten auf die Darstellung des Trisulfids abgewälzt. Dasselbe ist nämlich nur zu erhalten, wenn man Pentoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf Rotglut erhitzt[17]).

Eine ähnliche Methode haben O. Ruff und H. Lickfett gefunden. Sie leiteten Chlor über rotglühende Vanadinsäure (600 bis 700°) und erhielten dabei ein Gemisch von Tetrachlorid und Oxytrichlorid, welches sie durch Kochen am Rückflußkühler mit Zusatz von Schwefel oder Chlorschwefel zu Trichlorid reduzierten. Später legten sie dann bei der Darstellung des Tetra- und Oxytrichloridgemisches vor die Vanadinsäure ein Schiffchen mit Schwefel und konnten dadurch die Reaktionstemperatur etwas herabdrücken.

Sie stellten ferner fest, daß auch reines Oxytrichlorid, wenn man es mit Zusatz von Schwefel oder Chlorschwefel am Rückflußkühler längere Zeit am Sieden erhielt, sich zu Trichlorid reduzierte. Nachdem nun durch die oben beschriebene Phosgenmethode das Oxytrichlorid sehr leicht zu erhalten ist, ist somit auch eine bequeme Darstellungsweise des Trichlorids gegeben. Man braucht nur die Vorlage, in der sich das Oxytrichlorid sammelt, mit Schwefel oder Chlorschwefel zu beschicken und kann dann durch Abdestillieren des Chlorschwefels das Trichlorid im selben Arbeitsgang erhalten. Es sollte aber trotzdem versucht werden, eine andere ebenso einfache Darstellung ohne die Notwendigkeit hoher Temperaturen, jedoch ohne die Verwendung des so gefährlichen Phosgens ausfindig zu machen. Die Anregung dazu ging von der Vermutung aus, daß sich die reduzierende und chlorierende Wirkung des Chlorschwefels als stark genug erweisen würde, um das Pentoxyd selbst in Trichlorid umzuwandeln. Es wurde daher Vanadinsäure mit einem großen Ueberschuß von Chlorschwefel längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Tatsächlich wurden auch die violetten Kristalle des Trichlorids erhalten; doch die vorgenommene Analyse erwies, daß das erhaltene Produkt noch nicht rein war, d. h. noch

17) Berzelius, Pogg. 22, 1.
W. Kay, Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 247.

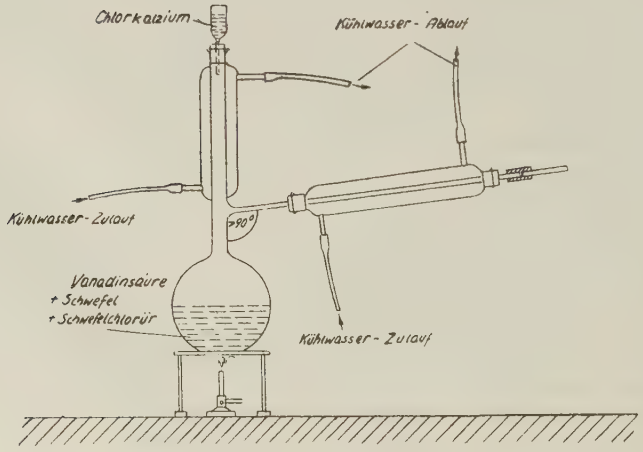
eine gewisse Menge Vanadinoxyde oder -sulfide enthalten mußte. Nun wurde erst versucht, durch Lösungsmittel das Trichlorid von seinen Verunreinigungen zu trennen. Doch ist das Trichlorid in allen Lösungsmitteln zu wenig löslich, und es ist bei den daher naturgemäß langwierigen Manipulationen nicht möglich, es vor der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit und besonders des Luftsauerstoffs zu schützen. Auch als Vanadinsäure mit Chlorschwefel und einem weiteren Zusatz von Schwefel 240 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, war das erhaltene Produkt noch nicht ganz rein. Erst als die Beobachtung gemacht wurde, daß Trichlorid im Chlorstrom schon bei etwa 180° als Tetrachlorid abdestilliert, war der Weg für den vollkommenen Ausbau dieser Darstellungsmethode, wie sie im Nachfolgenden geschildert ist, vorgezeichnet.

Darstellung von Vanadintrichlorid aus dem Pentoxyd mittels Chlorschwefel.

An einen 250 ccm-Fraktionierkolben wurde ein Liebich'scher Kühler, so wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, angeschmolzen. Das Fraktionierrohr des Kolbens, das für gewöhnlich nach abwärts gerichtet ist, wurde um so viel nach aufwärts gebogen, daß der untere Winkel, den es mit dem Kolbenhals bildet, größer als 90° war. Es wurde mit einem kleinen Kühlmantel versehen und am Ende mit einem Stück Gummischlauch und Glasstab (Glas an Glas) verschlossen. In den Kolben wurde durch einen Pulvertrichter mit langem Rohr circa 70 g eines Gemenges von gleichen Teilen Schwefel und äußerst fein gepulverter Vanadinsäure, die zu diesem Zweck durch ein Haarsieb gesiebt wurde, geschüttet. Der Kolben wurde dann bis gut zur Hälfte mit Chlorschwefel gefüllt. Auf den Rückflußkühler wurde ein mit groben Stücken gefülltes Chlorkalziumrohr aufgesetzt, das nicht zu lang sein darf. Es verklebt sonst mit plastischem Schwefel, der sich aus dem doch etwas durchziehenden Chlorschwefeldampf bildet. Nun wurde der Kolbeninhalt zwei Tage lang, auch nachts über, am Sieden erhalten. Es entwichen namentlich zum Anfang große Mengen Schwefeldioxyd, die den Sauerstoff wegführten und die Vanadinsäure reduzierten. Doch sind nur etwa 90% des Pentoxyds nach 48 stündigem Kochen am Rückflußkühler in Trichlorid verwandelt. Die letzten Reste

Sauerstoff sind nur sehr langsam in Form von Schwefeldioxyd zu vertreiben. Daher destillierte man den Chlorschwefel in einen ebensolchen Apparat (Kühler mit angeschmolzenem Kolben und aufwärtsgerichtetem Fraktionsrohr) ab. Ein Luftbad aus einem Zylinder von Asbestpappe mit Boden, geteiltem Deckel und einem seitlichen Schlitz für das Fraktionierrohr hat sich als sehr zweckmäßig erwiesen. Dann wurde durch ein Einleitungsrohr, das durch den Rückflußkühler bis in den Kolben reichte, trockenes Chlor eingeleitet und das Luftbad auf etwa 180° erhitzt. Der nicht verbrauchte Schwefel verwandelte sich in Chlorschwefel. Das Vanadium befand sich in Form von Trichlorid und niederen Oxyden im Kolben. Das Trichlorid geht bei dieser Temperatur im Chlorstrom in Tetrachlorid über und dieses destillierte mit dem sich gleichzeitig gebildeten Chlorschwefel ab. Es blieb also nur etwa ein Zehntel der verwandten Vanadinsäuremenge in Form von schwarzgefärbten, niederen Oxyden oder auch Sulfiden im ersten Kühlerkolben zurück. Im zweiten Apparat, der als Vorlage benutzt worden war, befand sich dagegen eine Flüssigkeit bestehend aus Chlorschwefel und Tetrachlorid. Aus diesem Gemisch schied sich nach 6—8 stündigem

Apparatur zur Reduktion von Vanadinsäure zu Vanadintrichlorid.



Kochen am Rückflußkühler alles Vanadin als festes Trichlorid ab. Darauf wurde der Chlorschwefel wieder abdestilliert. Man kann ihn aufbewahren und zu einer zweiten Darstellung wieder benutzen. Das Vanadintrichlorid wurde durch Erhitzen im Kolben auf etwa 300° im Luftbad unter Durchleiten eines langsamen Stromes trockenen Stickstoffs von den letzten Spuren Schwefels und Chlorschwefels befreit. Es lag als fester, violetter und kristallinisch glänzender Klumpen im Kolben. Dieser wurde abgesprengt und zertrümmert. Das Vanadintrichlorid wurde rasch gepulvert und in eine Schliffflasche gefüllt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Schliffflächen der Flasche stets rein von anhaftendem Trichlorid sind, da sonst der Stopfen festbackt. Daher wurde es später vorgezogen, eine gewöhnliche Weithalsflasche mit einem weichen, festsitzenden Korkstopfen zu verwenden. Bei der Darstellung ist der Chlorschwefel in reichlichen Mengen anzuwenden. Die Analyse von so gewonnenem Vanadintrichlorid ergab folgende Werte:

0,1172 g Einwage ergaben 0,3215 g AgCl; Cl: 67,86%
0,1283 g Einwage ergaben 0,3502 g AgCl; Cl: 67,53%
0,1537 g Einwage ergaben 0,0889 g V_2O_5; V: 32,43%
0,1325 g Einwage ergaben 0,0764 g V_2O_5; V: 32,32%

Berechnet ist:

V: 32,38%; Cl: 67,62%.

3. Vanadiumtribromid.

Das Tribromid wird erhalten, wenn man durch einen feinen Strickstoffstrom verdampftes Brom über rotglühendes Vanadinnitrid VN leitet. An Stelle des letzteren kann auch ein Gemenge von Trioxyd und Kohle verwandt werden. Das Vanadinnitrid ist aus dem Pentoxyd nur bei langer Weißglut im Stickstoffstrom herzustellen. Um das Trioxyd zu erhalten, muß man Pentoxyd mittels Wasserstoff bei Rotglut reduzieren. Man sieht, daß sich hier die Schwierigkeiten bei der Darstellung gegenüber dem Trichlorid noch vergrößern. Nachdem nun mit der direkten Darstellung von Vanadintrichlorid aus dem Pentoxyd mittels Schwefel und Chlorschwefel so gute Erfahrungen gemacht wurden, wurde auch ver-

sucht, das Tribromid auf analoge Art und Weise zu erhalten. Da keine flüssige Vanadinbromverbindung existiert — das Oxybromid $VOBr_3$ kommt hier nicht in Frage —, blieb nur übrig zu versuchen, das Pentoxyd durch langanhaltendes Kochen mit Bromschwefel und Schwefel am Rückflußkühler vollständig in Tribromid überzuführen. Dies konnte jedoch trotz vieler Bemühungen nicht erreicht werden. Der Hauptgrund des Mißlingens dürfte wohl darin zu suchen sein, daß der Bromschwefel keinen einheitlichen Siedepunkt besitzt, sondern mit steigender Temperatur allmählich in seinem Bromgehalt immer mehr abnimmt. Zur Entfernung des Sauerstoffs und zur Bromierung ist aber neben einer gewissen Temperaturhöhe auch eine hinreichende Bromkonzentration notwendig. An der Unmöglichkeit, diesen beiden Forderungen gleichzeitig gerecht zu werden, mußte diese Darstellungsweise scheitern. Immerhin gelang es, ein Gemisch von sehr hohem Gehalt an Brom und somit an Tribromid herzustellen.

Erhitzt man in der für das Trichlorid angegebenen Apparatur Vanadinpentoxyd mit einem Gemisch von Schwefel und Bromschwefel auf etwa 150° — Chlorschwefel siedet bei 138° —, so ist der Kolbeninhalt schon nach kurzer Zeit sehr bromarm. Auch durch Weglassen des Schwefels und Zugabe eines beträchtlichen Ueberschusses an Brom konnte nicht viel mehr erreicht werden. Nach mehrtägigem Erhitzen und darauffolgendem Abdestillieren des Bromschwefels im Stickstoffstrom, wurde nur ein sehr unreines Produkt mit folgenden Analysenwerten erhalten:

0,1428 g Einwage ergaben 0,0506 g V_2O_5; V: 19,86%
0,1364 g Einwage ergaben 0,2402 g AgBr; Br: 74,94%

Für VBr_3 ist berechnet:
V: 17,53%; Br: 82,47%.

4. Vanadintetrachlorid.

Vanadintetrachlorid kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Leitet man ein Gemisch von Vanadinoxytrichlorid und Schwefelchlorid im Ueberschuß durch eine dunkelrotglühende Röhre, so wird ersteres vollständig zu Tetrachlorid chloriert. Das Reaktionsprodukt muß jedoch noch durch fraktionierte Destillation gereinigt

werden. Allerdings dürfte sich ein erheblicher Teil des Tetrachlorids in Trichlorid umwandeln. Einfacher ist es wohl herzustellen durch die Einwirkung von Chlor auf Rohvanadium, das man nach dem Goldschmidt'schen Verfahren erhält. Das Rohvanadium ist ein Gemenge von Metall und Vanadiumoxydul. Bei der Chlorierung bildet sich ein Gemisch von Oxytrichlorid und Tetrachlorid, das ebenfalls erst durch fraktionierte Destillation gereinigt werden muß. Günstiger ist es schon, wenn man vollständig sauerstoffreie Vanadiumverbindungen oder das reine, höchstens etwas Kohlenstoff enthaltende Metall der Chlorierung unterwirft. Diese Verbindungen sowie das reine Metall sind jedoch sehr schwer zu erhalten. Deshalb hat man, wie oben schon erwähnt, das Vanadiumeisen, das technisch in großen Mengen hergestellt wird, zu diesem Zwecke verwandt. Da jedoch eine so vortreffliche und einfache Art der Herstellung von Trichlorid erreicht wurde, so ist die Darstellung des Tetrachlorids aus dem Trichlorid jetzt das Gegebene. Anfangs wurde auch nach den Angaben von O. Ruff und H. Lickfett die Chlorierung des Trichlorids im Verbrennungsrohr bei 600° durchgeführt. Später wurde die Temperatur unter dauernder Messung immer mehr erniedrigt, und es ergab sich zum Schluß, wie schon bei der Trichloriddarstellung erwähnt, daß sich das Trichlorid im Chlorstrom bei etwa 150—180°, also etwa schon beim Siedepunkt des Tetrachlorids, in dieses verwandelt. Deshalb ist diese hohe Temperatur und damit die Verwendung eines Verbrennungsofens unnötig geworden. Die Weiterverarbeitung des Trichlorids zum Tetrachlorid kann also ohne Umfüllen in andere Apparate im direkten Anschluß an die oben beschriebene Trichloriddarstellung vor sich gehen. Nachdem man das Trichlorid im Stickstoffstrom bei 300° von allen Schwefel- und Chlorschwefelresten gereinigt hat, läßt man die Temperatur des Luftbades auf etwa 180° sinken und leitet Chlor ein. Das sich bildende Tetrachlorid destilliert als tiefbraune Flüssigkeit in den vorgelegten Fraktionierkolben. Aus diesem kann man es durch fraktionierte Destillation leicht rein mit einem Siedepunkt von 154° erhalten.

5. Vanadindichlorid.

Man hat das Dichlorid erhalten, indem man Wasserstoff und Dämpfe des Tetrachlorids durch das dunkelrotglühende Rohr eines

Verbrennungsofens leitete. Bei richtiger Temperatur und passender Strömungsgeschwindigkeit scheidet sich Dichlorid an der Rohrwandung ab. Bei zu niedriger Temperatur oder zu hoher Strömungsgeschwindigkeit soll sich im hinteren Teil der Röhre Trichlorid bilden. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf Vanadinsilicid hat man das Dichlorid erhalten. Jedoch wurde es bisher meist in der Weise dargestellt, daß man Vanadintrichlorid, das im Verbrennungsofen geglüht wurde, durch Ueberleiten von Wasserstoff reduzierte. Nach den Angaben von O. Ruff und H. Lickfett soll aber diese Reduktion mit Wasserstoff nicht nötig sein. Sie fanden, daß das Trichlorid bei einer Temperatur von 900° im Stickstoffstrom zerfällt in Tetrachlorid, das abdestilliert, und Dichlorid, das im Schiffchen zurückbleibt. Verwende man an Stelle des Stickstoffs Kohlensäure, so seien die Erscheinungen ähnlicher Art. Bei Dunkelrotglut bilde sich Vanadindichlorid; bei stärkerer Rotglut aber reduziere das Dichlorid die Kohlensäure, und es entstehe Vanadinoxychlorid. Es ist jedoch bei sehr vielen Versuchen nur einmal gelungen, die apfelgrünen Kristalle des Vanadindichlorids zu erhalten; trotzdem immer wieder die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs und die Versuchsdauer geändert wurde, konnte kein besseres Resultat erzielt werden. Die Versuche wurden in einem Quarzrohr, welches durch einen elektrischen Widerstandsofen geheizt wurde, ausgeführt. Die Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodiumpyrometer genau bestimmt und eingehalten. Im Schiffchen blieb immer ein grauschwarzer Körper zurück, der sich in Wasser zum Teil mit violetter Farbe löste. Es wurde auch versucht, durch andere reduzierende oder indifferente Dämpfe eine Reduktion oder Spaltung des Trichlorids zu erreichen. Ohne Erfolg kamen Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff der Reihe nach in Anwendung.

Vanadinstickstoffverbindungen.

Bei dem Versuch, eine neue Darstellung des Vanadindichlorids ausfindig zu machen, wurde das Trichlorid statt im Stickstoffstrom in einem Strom von Ammoniak geglüht. Das Ammoniak wurde einer Stahlbombe entnommen und zur völligen Entfernung von Wasser über Natriumdraht geleitet. An die Verbrennungsröhre war eine Glaskugel angeblasen, in die das entstandene Ammoniumchlorid

hineinsublimierte. Die Temperatur war bei den einzelnen Versuchen verschieden, sie schwankte zwischen 300° und 900°. Bei 300° wurde ein samtschwarzer Körper erhalten, dessen Analyse folgende Werte ergab:

0,1528 g Einwage ergaben 0,1778 g V_2O_5; V: 65,2%.
Aus 0,1021 g der Substanz wurde 30,5 ccm Stickstoff bei 754 mm Hg und 18° C erhalten; N: 34,7%.
Für VN_2 wurde berechnet:
V: 64,6%; N: 35,4%.

Es war also das Vanadinnitrid VN_2, das auf diese Weise erhalten wurde. Steigerte man die Temperatur, so enthielt das Produkt immer mehr Vanadium, während der Stickstoffgehalt abnahm. Es bekam einen Metallglanz — das Schiffchen war mit einem metallisch glänzenden Spiegel beschlagen — und die Farbe wurde immer mehr graubraun. Die Substanz löste sich augenblicklich in verdünnter Salpetersäure. Ließ man zu einem kleinen Klümpchen im trockenen Reagenzglas einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zutropfen, so trat sofort eine explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinungen ein. Kalilauge und Salzsäure griffen die Substanz nicht an. Aus den folgenden Analysenresultaten ist zu ersehen, daß sich neben dem VN_2 immer mehr VN bildete, je höher die Temperatur anstieg:

Bei 500°: V: 67,23%; N: 30,6%
Bei 700°: V: 73,15%; N: 25,85%
Bei 900°: V: 75,33%; N: 23,9%.
Berechnet für VN:
V: 78,43%; N: 21,57%.

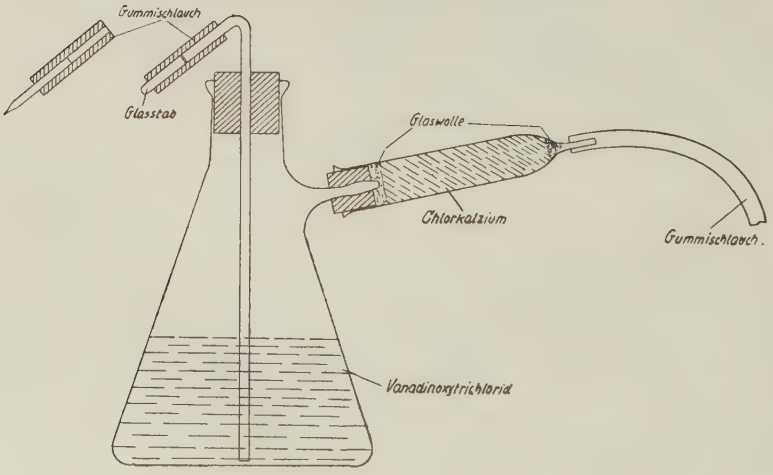
Die Aufbewahrung der Vanadinchloride.

Anfangs machte die Aufbewahrung der wasserfreien Vanadinchloride einige Schwierigkeiten. Das Vanadintetrachlorid ist überhaupt nur einige Tage haltbar, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur gar bald völlig in Chlor und Trichlorid zerfällt. Durch helles Sonnenlicht wird dieser Zerfall sehr stark beschleunigt. In ungefähr sechs Stunden waren etwa 50 ccm Vanadintetrachlorid, das durch das grelle Sonnenlicht beschienen wurde, und durch ein Chlorkal-

ziumrohr mit der Luft in Verbindung stand, vollständig in Chlor und Trichlorid zerfallen. Aber auch das Oxytrichlorid ist nur sehr schwer ohne Zersetzung aufzubewahren. Am empfindlichsten ist es gegen die Feuchtigkeit der Luft. Man destilliert es daher, sobald man es in genügender Reinheit vorliegen hat, gleich in eine Saugflasche, an deren Saugansatz sich ein Chlorkalziumrohr befindet. In den Hals der Flasche kommt ein durchbohrter Gummistopfen, in dem sich ein bis an den Boden reichendes Glasrohr befindet. Dies ist oben umgebogen und für gewöhnlich mit Gummischlauch-Glasstab verschlossen. Zur Entnahme von Oxytrichlorid wechselt man dieses Verschlußstück gegen Gummischlauch mit ausgezogenem Glasrohr, wie man es an Spritzflaschen benutzt, aus und bläst durch einen längeren Gummischlauch durch das Chlorkalziumrohr Luft ein (siehe Zeichnung). Nur so ist die Entnahme und das Abwägen kleinerer Mengen einigermaßen möglich.

Vanadintrichlorid wird am zweckmäßigsten in einer braunen Pulverflasche mit gutem Korkverschluß aufbewahrt. Glasstopfen backen derart fest, daß man bei dem Versuch, sie durch Erwärmen etc. zu lockern, meist die Flasche zertrümmert. Es ist tunlich, die Präparate besonders in der wärmeren Jahreszeit ständig im Eisschrank stehen zu lassen.

Vorratsgefäß für Vanadinoxytrichlorid.



Analyse der Vanadinverbindungen.

Zur Feststellung des Reinheitsgrades genügt es beim Oxytrichlorid seinen Siedepunkt möglichst genau zu bestimmen, da seine Analyse zu viel Schwierigkeiten bietet. W. Prandtl und B. Bleyer beschreiben in ihrer schon öfter erwähnten Arbeit eine einwandfreie analytische Methode zur Bestimmung des Vanadiums und des Chlors im Oxytrichlorid.

Das Trichlorid analysiert man wohl am besten nach der folgenden Methode: Etwa 0,1 g der Substanz wird möglichst schnell in einem vorher tarierten Tiegel abgewogen, mittels eines Glasstabs mit verdünnter Salpetersäure beträufelt und in einem Trockenschrank bei 80—100° getrocknet. Nach dem Herausnehmen ist alles Trichlorid zu Vanadiumpentoxyd oxydiert, das in rotbraunen Flocken den Boden bedeckt. Man bringt darauf die Vanadinsäure über einem Teclubrenner zum Schmelzen, läßt sie im Schwefelsäureexsiccator erkalten und wägt. Zur Oxydation des Trichlorids darf nur verdünnte, keine konzentrierte Salpetersäure verwendet werden, da letztere so schnell oxydiert, daß durch die Reaktionswärme ein großer Teil des Trichlorids als Oxytrichlorid oder vielmehr als Vanadinsäure- und Salzsäurewolke verdampft. Das Chlor wird in einer zweiten Probe nach der bekannten Methode als Chlorsilber bestimmt. Beim Tetrachlorid ist es wie beim Oxytrichlorid das zweckmäßigste, den Reinheitsgrad durch eine exakte Siedepunktsbestimmung festzustellen. Bei allen organischen Vanadinverbindungen wurde das Vanadium nach der beim Trichlorid angegebenen Art bestimmt.

Darstellung der wasserhaltigen Chloride und Bromide aus den wasserfreien Salzen.

Bisher verfuhr man bei der Darstellung des $VCl_3 . 6 H_2O$ so, daß man Vanadinsäure eventuell unter Zugabe von etwas Oxalsäure in konzentrierter Salzsäure löste und diese Lösung durch Elektrolyse reduzierte. Aus ihr ist aber das 6-Hydrat nicht durch Eindampfen zu erhalten, da es sich dabei hydrolisiert, sondern man muß es durch Abkühlen und Sättigen der Lösung mit Salzsäuregas ausfällen. Ebenso muß beim Umkristallisieren verfahren werden.

Bei der Herstellung einer alkoholischen VCl_3-Lösung wurde nun eine interessante Beobachtung gemacht, die eine neue Möglichkeit, das 6-Hydrat des Vanadintrichlorids darzustellen, geschaffen hat. Verwendet man zur Auflösung etwas wasserhaltigen Alkohol, so hinterbleibt beim Eindampfen oder Abdestillieren des Alkohols eine braungelbe, sirupartige Flüssigkeit. Trocknet man diese im Dampftrockenschrank oder noch besser im Schwefelsäurevakuumexsiccator, so scheiden sich schöne grüne Kristalle aus. Die vorgenommene Analyse dieser Kristalle ergab, daß es sich um das wasserhaltige Vanadintrichlorid handelte.

0,1172 g Einwage ergaben 0,0404 g V_2O_5; V: 19,32%
0,1627 g Einwage ergaben 0,2640 g AgCl; Cl: 40,28%.
Berechnet ist:
V: 19,20%; Cl: 40,08%.

Aus dem Tribromid wurde ebenfalls eine alkoholische Lösung hergestellt. Das nach der Bromschwefelmethode erhaltene Tribromid enthielt noch etwas Vanadinoxyde, die abfiltriert wurden. Auch aus dieser alkoholischen Lösung wurden nach derselben Art und Weise, wie aus den Analysenwerten ersichtlich, die grünen Kristalle des wasserhaltigen Salzes erhalten.

0,1226 g Einwage ergaben 0,0284 g V_2O_5; V: 12,98%
0,1322 g Einwage ergaben 0,1874 g AgBr; Br: 60,33%.
Berechnet ist:
V: 12,78%; Br: 60,12%.

Die vorstehenden Versuche hatten nun das Ergebnis, daß es durch geeignete Apparatur und durch Anwendung des Phosgens als Chlorierungs- und Reduktionsmittel gelingt, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur das Vanadinoxytrichlorid in einem kontinuierlichen Betriebe in beliebigen Mengen rein darzustellen. Es ist dann weiterhin gelungen, durch Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Vanadinsäure und Schwefel ebenfalls bei niedriger Temperatur das Vanadintrichlorid rein darzustellen und aus diesem in einfachster Weise das Tetrachlorid zu erhalten. Sämtliche hier ausgearbeiteten Methoden bedeuten eine wesentliche Verbesserung gegenüber den bisher bekannten Verfahren. Dagegen gelang es nicht, die Darstellung des Vanadindichlorids zu verbessern.

II. Versuche über die Einwirkungsprodukte der verschiedenen Chloride des Vanadiums auf organische Substanzen.

Wie in der Einleitung dargelegt, sollten Versuche angestellt werden, ob die verschiedenen Chloride des Vanadiums in ähnlichem Sinne mit organischen Substanzen reagierten, wie die anderen Halogenverbindungen metalloidartiger Metalle. Es sollte versucht werden, ob die wasserfreien Chloride des Vanadiums es vermöchten, wie etwa Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, Titantetrachlorid usw., mit organischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie mit den Ketonen, den Aethern, den Säureestern usw., primär Additionsverbindungen zu bilden und weiterhin bei höherer Temperatur unter Austritt von Salzsäure mit ihnen zu reagieren. Die Additionsverbindungen, die in ähnlichen Versuchen bei anderen Metallen entstanden, hatten je nach der Wertigkeit des Metalls typische Eigenschaften, indem zum Beispiel das Antimonpentachlorid nur ein Mol Aether anlagert,

$$SbCl_5(C_2H_5)_2O,$$

während das Titantetrachlorid zwei Moleküle addiert,

$$TiCl_4,\ 2(C_2H_5)_2O.$$

Daß die Verbindungen des Vanadiums ähnlich reagieren würden, schien daraus hervorzugehen, daß die Vanadinsäure selbst, wie die Arbeiten von Prandtl und Hess zeigten, außerordentlich leicht esterartige Verbindungen bildeten. Es wurden verschiedene Reaktionen vor allem mit sauerstoffhaltigen, organischen Substanzen, die sich als besonders geeignet dazu erwiesen hatten, ausgeführt, die aber nur in wenigen Fällen zu gut charakterisierten Produkten führten.

1. Einwirkung von fünfwertigem Vanadium auf organische Substanzen.

Prandtl hat beobachtet, daß geglühte, pulvrige Vanadinsäure sich außerordentlich leicht in wasserfreiem Alkohol löst, und er hatte aus diesen Lösungen verschiedene Ester der Vanadinsäure isolieren können. Einige Versuche, die angestellt wurden, konnten diese Angaben von Prandtl und Hess vollständig bestätigen, und es war eine naheliegende Folgerung zu untersuchen, wie die Vanadinsäure sich gegen Phenol verhält.

a) Einwirkung der Vanadinsäure auf Phenol.

Es wurden 10 g Vanadinsäure mit 30 g reinem Phenol am Rückflußkühler erhitzt. Die Vanadinsäure löst sich im Phenol mit ganz dunkelroter Farbe. Bei der nachfolgenden Destillation ging aber nur Phenol über und den Rückstand bildeten die schwärzlich aussehenden niederen Oxyde des Vanadiums. Deshalb wurde die Lösung von Vanadinsäure in Phenol, die nach dem Erkalten tiefblau aussieht, nur mehr mit Aether ausgelaugt. Nach einigen Versuchen mit verschiedenen molekularen Mengen wurde so verfahren, daß man Vanadinsäure im Ueberschuß mit Phenol kochte und die heiße Lösung von der überschüssigen, ungelösten Vanadinsäure durch Filtrieren im Heißwassertrichter trennte. Nach dem Erkalten laugte man mit Aether aus und wusch das sich abscheidende tiefblaue Pulver auf dem Filter solange mit Aether aus, bis letzterer beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterließ. Die so zahlreich erhaltenen Präparate sahen alle tiefblau aus und lösten sich teilweise in Alkohol mit grüner Farbe. Erst auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser erhielt man eine grünlichgelb aussehende Lösung. Alle diese Körper enthielten eine große Menge organischer Substanz, und wenn auch die Analysenresultate der einzelnen Präparate stark voneinander abwichen, so sprechen doch die Ergebnisse dafür, daß ein Phenylester der Vanadinsäure, wahrscheinlich ein Phenylmetavanadat, in ihnen enthalten ist. Eine Reinigung dieser Stoffe war infolge der geschilderten Löslichkeitsverhältnisse allerdings nicht möglich. Die Analyse der Präparate führte zu folgenden Werten:

0,0960 g Einwage ergaben 0,0474 g V_2O_5; V: 27,67%
0,1156 g Einwage ergaben 0,0561 g V_2O_5; V: 27,2%
0,1028 g Einwage ergaben 0,0580 g V_2O_5; V: 25,7%
0,1014 g Einwage ergaben 0,0458 g V_2O_5; V: 25,3%
0,1278 g Einwage ergaben 0,1811 g CO_2; C: 38,64%
0,1086 g Einwage ergaben 0,1532 g CO_2; C: 38,5%
0,2200 g Einwage ergaben 0,2713 g CO_2; C: 33,63%
0,1000 g Einwage ergaben 0,1202 g CO_2; C: 33,55%.

Die Resultate stimmen am besten auf die Formel:

$$C_6H_5O \cdot VO_2.$$

Für sie ist berechnet:
V: 28,98%; C: 39,97%.

b) Einwirkung von Vanadinsäure auf β-Naphtol.

Auch in siedendem β-Naphtol löst sich Vanadinsäure auf. Doch gelang es hier nicht, einen Naphtylester zu erhalten; vielmehr schied sich offenbar das gelöste Vanadinpentoxyd beim Erkalten wieder ab. Das erhaltene Produkt enthielt nämlich, wie die Analyse ergab, 54,67% Vanadinum, was einem Gehalt von 97,56% Vanadinsäure entspricht.

c) Einwirkung von Vanadinoxytrichlorid auf Salizylsäuremethylester, Acetylaceton und Benzoylaceton.

Die oben erwähnten Ester der Vanadinsäure, die Prandtl und Hess beschrieben haben, kann man nicht nur durch Lösen von Vanadinsäure in wasserfreien Alkohol, sondern naturgemäß auch durch Einwirkung von Vanadinoxytrichlorid auf Alkalialkoholate erhalten. Diese Reaktion entspricht vollständig der Einwirkung von Phosphoroxytrichlorid auf Alkoholate zur Darstellung der Phosphorsäureester. Nun zeichnen sich die Halogenide der fünfwertigen Elemente, wie z. B. das Antimonpentachlorid, durch ihre Reaktionsfähigkeit mit hydroxylhaltigen Verbindungen, vor allem auch durch ihre Reaktion mit den Estern der Ortho-Oxysäuren aus. Auch mit 1,3-Diketonen wie Benzoyl- und Acetylaceton reagiert Antimonpentachlorid unter Bildung von Komplexverbindungen. Derartige Verbindungen des Antimonpentachlorids haben schon vor vielen Jahren Rosenheim und Stellmann[18]) und Rosenheim und Loewenstamm[19]) erhalten. Sie haben z. B. mit Salizylsäuremethylester den sehr gut kristallisierenden Tetrachlorantimonsalizylsäureester der Zusammensetzung:

$$SbCl_4 . O . C_6H_4 . CO_2 . CH_3$$

erhalten und die analoge Verbindung des Acetylacetons

$$SbCl_4 . CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3$$

darstellen können.

Es war allerdings nicht zu erwarten, daß infolge seines Sauerstoffgehalts das Vanadinoxytrichlorid ganz analog dem Antimon-

18) Ber. d. D. Chem. Ges. 34 3377 (1901).
19) Ber. d. D. Chem. Ges 35, 1115 (1902).

pentachlorid reagieren würde. Aber immerhin sollte angesichts der leichten Esterifizierung des fünfwertigen Vanadiums diese Reaktion verfolgt werden.

Ließ man molekulare Mengen von Vanadinoxytrichlorid in absolut ätherischer Lösung auf Salizylsäuremethylester einwirken — und zwar wurden 0,1 Mol Salizylsäuremethylester in 50 ccm wasserfreien Aether gelöst und 0,1 Mol Vanadinoxytrichlorid zutropfen gelassen —, so trat unter intensiv dunkelblauer Färbung der Lösung eine Reaktion ein, bei der sich Salzsäure entwickelte. Die Lösung wurde zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Aethers wurde möglichst schnell filtriert. Auf dem Filter blieb ein dunkelblaues Pulver zurück. An der Luft trat durch die Feuchtigkeit bald Zersetzung ein, wobei sich die Substanz gelbbraun färbte. Nicht völlig trockener Aether — er war nicht über Natrium getrocknet — rief dieselbe Zersetzung hervor. In Chloroform oder Alkohol löste sich die Substanz zum Teil, in letzterem mit gelber Farbe. Zur Vanadinbestimmung wurde sie im Quarztiegel mit verdünnter Salpetersäure betupft, wobei sie weiße Dämpfe von Salzsäure entwickelte. Beim Erhitzen verkohlte sie erst und brannte dann ruhig ab. Im Salizylsäuremethylester selbst war sie mit blauer Farbe gut löslich. Die intensiv blauen Färbungen der Lösungen und der Verbindungen sprechen dafür, daß bei dieser Reaktion, wie es auch bei der leichten Reduzierbarkeit des fünfwertigen Vanadiums leicht verständlich ist, eine Reduktion eingetreten ist. Und zwar scheint nach den weiter unten folgenden Analysenergebnissen eine Verbindung des vierwertigen Vanadiums zu entstehen, die infolge ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit niemals ganz konstant zusammengesetzt erhalten werden konnte. Es wurden deswegen mehrere verschiedene Präparate analysiert, und die folgenden Analysenwerte sprechen mit großer Annäherung dafür, daß eine Dichlordimethylsalizylatverbindung des vierwertigen Vanadiums entstanden ist:

0,1334 g Einwage ergaben 0,0324 g V_2O_5; V: 13,69%
0,1235 g Einwage ergaben 0,0272 g V_2O_5; V: 12,34%
0,1266 g Einwage ergaben 0,0287 g V_2O_5; V: 12,76%
0,1109 g Einwage ergaben 0,0234 g V_2O_5; V: 11,82%
0,1371 g Einwage ergaben 0,0282 g V_2O_5; V: 11,53%

0,1235 g Einwage ergaben 0,0827 g AgCl; Cl: 16,57%
0,1348 g Einwage ergaben 0,0889 g AgCl; Cl: 16,32%
0,1098 g Einwage ergaben 0,0707 g AgCl; Cl: 16,93%
0,1038 g Einwage ergaben 0,0659 g AgCl; Cl: 15,71%
0,1183 g Einwage ergaben 0,0730 g AgCl; Cl: 15,26%.

Für die Verbindung

$$VCl_2 . (O . C_6H_4 . COO . CH_3)_2$$

errechnen sich die Werte:

V: 12,04%; Cl: 16,74%.

Die Wiederholung der Versuche mit einer größeren Menge von Salizylsäuremethylester, nämlich 2 Mol auf 1 Mol Oxytrichlorid, führten offenbar zu derselben Verbindung, die aber, da sie eine größere Menge unveränderten Salizylsäuremethylester enthielt, zu bestimmten Analysenresultaten nicht führte.

Sehr ähnlich verlief die Reaktion mit Acetylaceton; auch hier hat sich offenbar der Farbe nach eine vierwertige Vanadinverbindung gebildet, und die erhaltenen Analysen stimmen ungefähr auf ein Diacetylaceton der Formel:

$$VCl(CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3)_2$$

0,1325 g Einwage ergaben 0,0334 g V_2O_5; V: 17,78%
0,1289 g Einwage ergaben 0,0394 g V_2O_5; V: 17,53%
0,1781 g Einwage ergaben 0,0552 g V_2O_5; V: 17,37%
0,1502 g Einwage ergaben 0,0779 g AgCl; Cl: 12,84%
0,1413 g Einwage ergaben 0,0700 g AgCl; Cl: 12,26%
0,1366 g Einwage ergaben 0,0659 g AgCl; Cl: 11,93%.

Für die obige Verbindung ist berechnet:

V: 17,80%; Cl: 12,39%.

Die mit Benzoylaceton erhaltene Verbindung stimmte mehr auf die Formel:

$$V_2Cl_2(C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3)_3.$$

Für sie ist berechnet:

V: 15,47%; Cl: 10,76%.

Gefunden wurde:

0,1063 g Einwage ergaben 0,0300 g V_2O_5; V: 15,82%
0,1336 g Einwage ergaben 0,0360 g V_2O_5; V: 15,10%
0,1296 g Einwage ergaben 0,0275 g V_2O_5; V: 14,97%
0,1203 g Einwage ergaben 0,0566 g AgCl; Cl: 11,65%
0,1521 g Einwage ergaben 0,0699 g AgCl; Cl: 11,37%
0,1148 g Einwage ergaben 0,0488 g AgCl; Cl: 10,52%.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß das Vanadinoxytrichlorid unzweifelhaft mit organischen, sauerstoffhaltigen, vor allem mit hydroxylhaltigen Verbindungen ähnlich wie bei der Esterbildung reagiert, daß aber bei dieser Reaktion, wie zu erwarten war, offenbar eine Reduktion des fünfwertigen zum vierwertigen Vanadium eintritt.

2. Einwirkung von Vanadintetrachlorid auf Aether.

Das Tetrachlorid löst sich in Aether mit blutroter Farbe auf. Bringt man nun eine solche ätherische Lösung von Tetrachlorid in einen Schwefelsäurevakuumexsiccator und schließt ihn so lange an die Saugpumpe an, bis der Aether verdampft ist, so bleiben prächtige dunkelrote Kristalle zurück. An der Luft zerfließen sie sehr bald, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme und Zersetzung. Ihre Analyse lieferte für Vanadium und Chlor folgende Werte:

0,1178 g Einwage ergaben 0,0496 g V_2O_5; V: 23,6%
0,1236 g Einwage ergaben 0,0514 g V_2O_5; V: 23,31%
0,1278 g Einwage ergaben 0,1463 g AgCl; Cl: 31,81%
0,1396 g Einwage ergaben 0,1669 g AgCl; Cl: 31,62%.

Diese Analysenresultate stimmen ziemlich gut mit einer Verbindung der Formel:

$$VCl_2(O \cdot C_2H_5)_2.$$

Für sie ist errechnet:

V: 24,04%; Cl: 33,50%.

Diese Verbindung ist durchaus nicht ohne Analogon. Bei der Einwirkung von Titantetrachlorid auf Aether bildet sich erst die Additionsverbindung:

$$TiCl_4 \cdot 2\,(C_2H_5)_2O$$

und aus ihr dann weiter die Verbindung:

$$TiCl_3 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

3. Einwirkung des Vanadintrichlorids auf Salizylsäuremethyl- und äthylester.

Es sollte untersucht werden, ob die Methyl- und Aethylester der Salizylsäure mit dem Vanadintrichlorid reagierten. Zunächst wurden verschiedene molekulare Mengen der beiden Verbindungen am Rückflußkühler in Chloroformlösung längere Zeit gekocht. Da jedoch hierbei die Analysenwerte untereinander immer sehr stark differierten, wurde ein anderes Verfahren eingeschlagen. Das Vanadintrichlorid wurde in einem kleinen Ueberschuß des Esters gelöst. Diese Lösung wurde in einem kleinen Kolben an einem kleinen Rückflußkühler so lange erhitzt, als Salzsäure entwich. Der Kolbeninhalt sah dann braun gefärbt aus. Er wurde noch warm in eine größere Menge frisch destillierten Aethers gegossen. Der Aether färbte sich tiefgrün, und es fiel, wenn genügend Aether verwandt wurde, ein grüner, sehr voluminöser Niederschlag. Er wurde filtriert und auf dem Filter mit Aether völlig ausgewaschen. Der Umstand, daß bei nicht genügender Menge Aether kein Niederschlag fiel, ist wohl damit zu erklären, daß die Lösung des überschüssigen Esters im Aether immer noch ein sehr gutes Lösungsmittel für das entstandene Produkt bildete. Es wurde daher, um den Niederschlag vollständig auszuwaschen, ein Extraktionsapparat verwandt. Der grüne Niederschlag wurde dann auf einen Tonteller abgepreßt und im Schwefelsäurevakuumexsiccator getrocknet und aufbewahrt. Die Analysenresultate zeigten aber auch hierbei noch starke Differenzen, die aber durch die große Zersetzlichkeit der Verbindungen wohl erklärlich sind. Daher wurden dieselben Versuche auch im Vakuum durchgeführt. Vanadintrichlorid und eine überschüssige Menge Salizylsäuremethylester wurden im Vakuum von 5 bis 15 mm Hg am Rückflußkühler gekocht. Durch die Kapillare wurde trockener Stickstoff eingeleitet. Nach einigen Stunden wurde der Kühler geneigt und der Ester abdestilliert.

Wenn auch die Analysenresultate starke Abweichungen voneinander haben, so zeigen sie doch mit ziemlicher Sicherheit, daß es sich um Verbindungen der Formel

$$VCl_2 . O . C_6H_4 . COO . CH_3$$

und

$$VCl_2 . O . C_6H_4 . COO . C_2H_5$$

handelt. Da diese Verbindungen nicht kristallisieren und sich ungeheuer leicht zersetzen, konnten sie nicht ganz rein gewonnen werden. Ein Analogon finden diese Verbindungen in einer ähnlichen Verbindung des fünfwertigen Antimons

$$SbCl_4 . O . C_6H_4 . COO . CH_3.$$

Dies ist eine innerkomplexe Verbindung, in der das Antimon mit einer Nebenvalenz an den Sauerstoff der Karboxylgruppe gebunden ist, sodaß dem Antimon die Koordinationszahl VI zukommt. Diese innerkomplexe Bindung ist natürlich auch bei der Vanadinverbindung anzunehmen und dem Vanadium hierbei die Koordinationszahl IV zuzuschreiben. Für die Verbindung des Methylesters wurde berechnet:

V: 18,68%; Cl: 25,95%.

Gefunden wurde:

0,1022 g Einwage ergaben 0,0369 g V_2O_5; V: 20,24%
0,1276 g Einwage ergaben 0,0435 g V_2O_5; V: 19,89%
0,0886 g Einwage ergaben 0,0366 g V_2O_5 V: 23,20%
0,1126 g Einwage ergaben 0,0486 g V_2O_5; V: 24,20%
0,1326 g Einwage ergaben 0,1492 g AgCl; Cl: 27,83%
0,1287 g Einwage ergaben 0,1277 g AgCl; Cl: 24,52%

Für die Aethylverbindung wurde berechnet:

V: 17,77%; Cl: 24,80%

Gefunden wurde:

0,1222 g Einwage ergaben 0,0404 g V_2O_5; V: 18,67%
0,1030 g Einwage ergaben 0,0355 g V_2O_5; V: 19,32%
0,0988 g Einwage ergaben 0,0284 g V_2O_5; V: 16,11%
0,1024 g Einwage ergaben 0,0320 g V_2O_5; V: 17,52%
0,1172 g Einwage ergaben 0,1063 g AgCl; Cl: 22,43%
0,1187 g Einwage ergaben 0,1140 g AgCl; Cl: 23,73%.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

Das Ziel der vorstehenden Untersuchung war es, festzustellen, ob die Halogenverbindungen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Vanadiums befähigt sind, wie zahlreiche ähnliche wasserfreie Halogenide mit organischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen molekulare und atomistische Komplexverbindungen zu bilden, und ob solche Verbindungen in ihrer Zusammensetzung den anderen Halogenverbindungen von Elementen gleicher Wertigkeit entsprechen. Veranlaßt wurden diese Versuche durch den Befund von Prandtl und Hess, denen es gelungen war, durch direkte Lösung von Vanadinsäure in Alkohol eine große Anzahl von Vanadinsäureestern darzustellen, da es anzunehmen war, daß, wenn das Vanadinpentoxyd so leicht mit Alkoholen reagierte, auch die Halogenverbindungen außerordentlich reaktionsfähig gegen organische Verbindungen sein mußten.

Als Vorbedingung für diese Versuche war die Ausarbeitung einer rationellen Darstellungsweise dieser verschiedenen Halogenverbindungen notwendig, da die bisherigen Darstellungsmethoden infolge der bei ihnen anzuwendenden Temperatur nur in Verbrennungsöfen und Röhren ausgeführt werden konnten, deren laboratoriumsmäßige Anwendung nur die Herstellung kleinerer Mengen erlaubte.

1. Bei Versuchen die Darstellung von Vanadinoxytrichlorid zu verbessern, gelang es durch Anwendung von Phosgen zur Chlorierung von Vanadinpentoxyd eine Methode und Apparatur auszuarbeiten, bei der das Phosgen bei etwa 300° beliebige Mengen von Vanadinpentoxyd chlorierte, sodaß in kontinuierlichem Betriebe große Mengen Vanadinoxytrichlorid darstellbar sind. Die hierzu notwendige Apparatur ist auf Seite 21 bildlich wiedergegeben und geschildert.

2. Es gelang, durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Schwefel auf Vanadinpentoxyd direkt Vanadintrichlorid in reiner

Form zu erhalten. Durch Anwendung einer geeigneten Apparatur, die auf Seite 26 geschildert ist, konnten bei der Temperatur des siedenden Chlorschwefels beliebige Mengen Vanadintrichlorid gewonnen werden. Entsprechende Versuche zur Gewinnung von Vanadintribromid führten infolge der leichten Zersetzlichkeit des Bromschwefels zu keinem einwandfreien Ergebnis, obgleich das erhaltene Produkt sicher in der Hauptsache aus Tribromid bestand, wie auch aus der Ueberführbarkeit desselben in $VBr_3 . 6 H_2O$ hervorgeht.

3. Durch Einwirkung von Chlor auf Vanadintrichlorid wurde bei einer Temperatur von 200° reines Vanadintetrachlorid erhalten, das im direkten Anschluß an die Darstellung des Vanadintrichlorids hergestellt werden konnte, da im Gegensatz zu den Befunden früherer Autoren eine Reaktionstemperatur von 600° nicht notwendig war.

4. Während hiernach die Darstellung von Vanadinoxytrichlorid, Vanadintrichlorid und Vanadintetrachlorid außerordentlich erleichtert ist, gelang es nicht, die schon bekannten Verfahren zur Darstellung von Vanadindichlorid, das nur in kleinen Mengen zu erhalten ist, zu verbessern.

5. Die so einfache und mühelose Darstellungsweise des Vanadintrichlorids erlaubte, das sonst nur elektrolytisch zu erhaltende $VCl_3 . 6 H_2O$ sehr bequem aus einer alkoholisch-wässerigen Lösung des Trichlorids zu gewinnen. Ebenso konnte gezeigt werden, daß durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Vanadintrichlorid die Vanadinnitride VN und VN_2 bequem zugänglich sind.

6. Die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Vanadinhalogenide mit organischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde durch die leichte Reduzierbarkeit dieser Halogenide und durch die Zersetzlichkeit der Verbindungen außerordentlich erschwert. Immerhin konnte gezeigt werden, daß Vanadinoxytrichlorid sehr leicht mit Estern der Salizylsäure und mit Diketonen reagiert und daß dabei Verbindungen entstehen von denen die folgenden annähernd analysenrein erhalten werden konnten:

$$VCl_2(O . C_6H_4 . COO . CH_3)_2$$
$$VCl_2(CH_3 . CO . CH_2 . CO . CH_3)_2$$
$$V_2Cl_2(C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3)_3$$

Es wurde weiter gefunden, daß Vanadinpentoxyd sich ebenso wie in Alkoholen auch in Phenolen löst, und es konnte dabei eine Verbindung isoliert werden, die als Phenylmetavanadat angesprochen werden konnte.

7. Vanadintetrachlorid bildete mit Aethyläther eine gut kristallisierte Verbindung, die als

$$VCl_2(O \cdot C_2H_5)_2$$

erkannt wurde und einer analogen Verbindung des vierwertigen Titans sehr ähnlich ist.

8. Vanadintrichlorid reagiert mit Salizylsäurederivaten, und es wurden hierbei die Einwirkungsprodukte auf den Aethyl- und Methylester der Salizylsäure dargestellt, die nicht ganz analysenrein erhalten werden konnten, deren Zusammensetzung aber für die folgenden Formeln spricht:

$$VCl_2O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH_3$$
$$VCl_2O \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_5$$

Vorliegende Arbeit wurde im Wissenschaftlich-chemischen Laboratorium von Herrn Prof. A. Rosenheim, Berlin N 4 in der Zeit von Januar 1926 bis August 1927 angefertigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Rosenheim für die wertvolle Unterstützung, die er mir stets in so überaus liebenswürdiger Weise hat zuteil werden lassen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Franz Goß Sohn des Studienrats Georg Goß, bin am 1. Dez. 1900 in München geboren. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Rosenheim, das Maximilians-Gymnasium zu München und das humanistische Gymnasium zu Patschkau in Schlesien, von wo ich im Juni 1918 zur Nachrichtenabteilung 6 in Breslau-Carlowitz eingezogen wurde. Im Dezember 1920 bestand ich zu Patschkau die Kriegsreifeprüfung und studierte dann in München Chemie. Dort bestand ich im Januar 1924 das erste Verbandsexamen. Vom Wintersemester 1924/25 an studierte ich dann an der Universität Berlin. Das zweite Verbandsexamen (Doktorandum) bestand ich im Januar 1926.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren: Bodenstein, Fajans, Graetz, Hönigschmid, Paul, Prandtl, Riesenfeld, Rosenheim, Schroeter, Wien.